

чем ранее названные, но достаточно значительные, чтобы ими можно было пренебречь.

При выборе режимов электрохимической обработки с целью получения наименьшего значения среднего арифметического отклонения профиля поверхности R_a (0,040мкм) для сплава 1201 рекомендуется 20 % раствор нитрата натрия с температурой 293°К и подача катода-инструмента со скоростью 1мм/мин., таблицы 5.

Заключение

В целом можно отметить, что парные эффекты взаимодействия, образуя сложную поверхность типа “седло” или “гиперболического” типа, демонстрируют синергетический принцип осуществления размерной электрохимической обработки, заключающийся в совместном действии многочисленных факторов на изменение (рост или уменьшение) шероховатости поверхности по параметру R_a . Кроме того, при соблюдении ранее высказанных рекомендаций по достижению наименьшего значения параметра R_a формируется так называемая квазистационарная шероховатость с $R_c = 0,22\text{мкм}$ (0,003мм) независимо от исходной шероховатости, что можно объяснить явлениями самоорганизации поверхности, структур при определённых режимах обработки.

Литература

1. Вячеславова О.Ф., Потапов В.И., А.В. Иванайский. Применение информационных технологий для контроля параметров поверхности изделий ракетно-космической техники. В журнале «Технология машиностроения», выпуск 9, Москва 2008 г., стр. 66-69.
2. Электрохимические и электрофизические методы обработки материалов в авиастроении. Сборник под ред. А.Х. Каримов. Казань: КАИ, 1991.–87с.
3. Баранов О.В. Методы математического моделирования. Ч. I. Качественная теория. М.: 1997, 61с. Ч. II. Нелинейные модели. М.: 1997, 53с.
4. Коченов М.И., Правоторова Е.А. Моделирование операций контроля и управления точностью М.: Калуга, 1980, с.95.
5. Оценка методов анализа геометрии поверхности после различных видов обработки /Пер. с англ., 1979, т.28, с.18.

Лазерная фотохимическая модификация поли-п-ксилилена

к.ф.-м.н. Волкова Л.В., Аверьянова Е.А., д.ф.-м.н. проф. Нурмухаметов Р.Н., Кабанов С.П.
МГТУ «МАМИ», ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»
(495) 223-05-23, доб. 1338

Аннотация. Изучены спектрально-люминесцентные свойства плёнок поли-п-ксилилена, подвергавшихся воздействию импульсного УФ-лазера. Показано, что воздействие лазера приводит к эффективному образованию в полимере новых оптических центров свечения, полоса флуоресценции которых лежит в видимой области спектра.

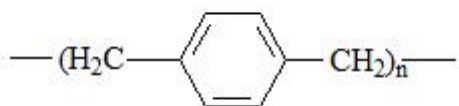
Ключевые слова: полимер, поли-п-ксилилен, оптические центры свечения, фотохимическая модификация структуры, спектр поглощения, спектр флуоресценции.

Полимер поли-п-ксилилен (ППК) характеризуется хорошими механическими свойствами, низкой водо- и газопроницаемостью, стойкостью по отношению к органическим растворителям и агрессивным средам, оптической прозрачностью, низкой диэлектрической проницаемостью [1, 2]. Благодаря указанным свойствам ППК широко используется в качестве высокоэффективных влагозащитных электроизоляционных покрытий для изделий радио- и микроэлектроники.

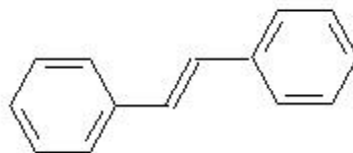
ППК относится к флуоресцирующим полимерам, что позволяет расширить область его

108 Известия МГТУ «МАМИ» № 2(10), 2010.

применения. В последнее время на основе флуоресцирующих полимеров с сопряженными связями созданы электролюминесцентные диоды, которые заменили кремниевые аналоги в различных индикаторах. Полоса флуоресценции ППК лежит в УФ области спектра (340-400 нм) и связана с наличием в основной цепи полимера полисопряженных фрагментов со структурой стильбена. Эти аномальные звенья образуются в незначительном количестве в процессе пиролизической полимеризации парациклофана.

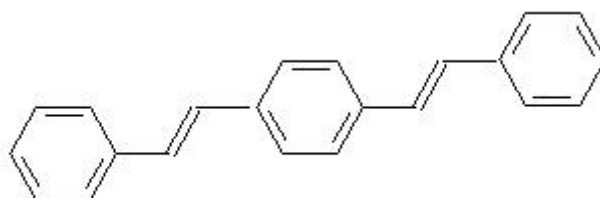


ППК



Стильбен

Для того чтобы полимер приобрел способность флуоресцировать в видимой области, необходимо создать в полимерной цепи звенья с большей длиной сопряжения. Например, фрагменты со структурой дистерилбензола (ДСБ), полоса флуоресценции которого лежит в видимой области спектра (400-500 нм):



Дистерилбензол

В работе [3] была осуществлена фотохимическая модификация структуры ППК в результате низкотемпературного фотолиза. Облучение образцов пленок, нанесенных на кварцевую пластину, осуществлялось полным светом ртутной лампы высокого давления при 77 К в течение 30 мин. В спектрах облученных плёнок наблюдались полосы с максимумами 406, 426 и 452 нм, которые были отнесены к тетрабутилпроизводным ДСБ. Однако в данной работе не рассматривались динамика образования полисопряженных структур в плёнках, полученных при различных условиях полимеризации.

Настоящая работа посвящена изучению изменений фотофизических свойств плёнок ППК под воздействием излучения импульсного эксимерного УФ-лазера ($\lambda=248$ нм). Выбор данного лазера продиктован тем, что указанное излучение эффективно поглощается бензольными кольцами – основными хромофорами ППК. Кроме того, энергия излучаемого лазером фотона достаточна для активации реакции разрыва химической С–Н-связи в $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ мостике. Поэтому можно было ожидать процесс эффективного образования ненасыщенных двойных связей в полимерной цепи.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были плёнки ППК толщиной 17 мкм. Образцы ППК были получены процессом пиролизической полимеризации из парациклофана. Приготовление пленок осуществлялось путем напыления мономера в вакууме (0,53 Па) при температуре сублимации 120°C, температуре пиролиза 650°C, температуре полимеризации 0°C. Облучение образцов производилось световым пучком (сечением 1 см²) эксимерного лазера Compex 200 (Lambda Physik GmbH, Германия) с длиной волны $\lambda = 248$ нм; частота импульсов 1 Гц, длительность - 20 нс, энергия – 35 мДж. Спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре MPF-44 (Perkin-Elmer), электронные спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре UV-365 (Shimadzu), а ИК спектры поглощения – на Фурье-спектрометре АФ-3.

Обсуждение результатов

Спектр поглощения ППК, в полимерной цепи которого не содержатся аномальные звенья, практически совпадает со спектром п-ксилола [4]. В близкой ультрафиолетовой области у него имеется две полосы поглощения: малоинтенсивная полоса в области 250-290 нм ($\epsilon = 500$) и более интенсивная с максимумом 224 нм ($\epsilon = 7000$), которые обусловлены электронными переходами бензольных хромофоров. Плёнки такого полимера прозрачны и не поглощают в видимой области спектра вплоть до 280 нм. В процессе пиролитической полимеризации в цепи полимера, помимо основных звеньев, в небольших количествах образуются аномальные звенья со структурой стильбена (СТ). Нам удалось зафиксировать для образцов ППК, толщина которых составляла 17 мкм, полосы поглощения СТ-звеньев.

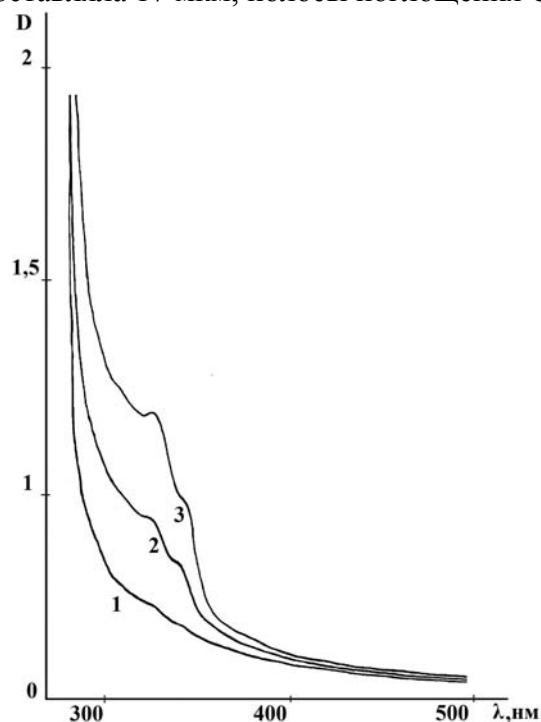


Рисунок 1 - Спектры поглощения плёнки ППК до (1) и после облучения: 30 импульсов (2) и 60 импульсов (3)

На рисунке 1 (кривая 1) представлен спектр поглощения образца, который представляет собой монотонно возрастающую кривую с перегибами при 322 нм ($\epsilon = 16000$) и 342 нм. На длине волны 322 нм по величине оптической плотности была рассчитана концентрация СТ-звеньев ($0,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л), которая составила приблизительно 0,01% от числа основных звеньев полимера.

Облучение полимеров УФ лазером приводит к росту полос поглощения при 322 нм и 342 нм и к появлению слабой длинноволновой полосы поглощения в области 380 – 440 нм (рисунок 1, кривые 2 и 3). Данные об изменении оптической плотности на длине волны 322 нм в облучённых образцах приведены на рисунок 2. По мере увеличения числа импульсов оптическая плотность значительно возрастает.

Спектр флуоресценции исследуемых плёнок ППК при возбуждении длиной волны 300 нм состоит из структурной полосы с максимумами при 350, 367 нм и перегибом 388 нм, соответствующей излучению аномальных СТ-звеньев, присутствующих в цепи полимера (рисунок 3). Собственное свечение бензольных хромофоров ППК, максимум которого приходится на длину волны 295 нм, является малоинтенсивным.

Облучение полимера светом УФ лазера приводит к изменению его спектра флуоресценции (рисунок 3). При небольшом времени облучения (10-30 с) наблюдается рост интенсивности полосы флуоресценции СТ-звеньев (\sim в 2 раза). Дальнейшее облучение полимера

приводит к уменьшению этой полосы флуоресценции и одновременному расширению спектральной области испускания в сторону больших длин волн.

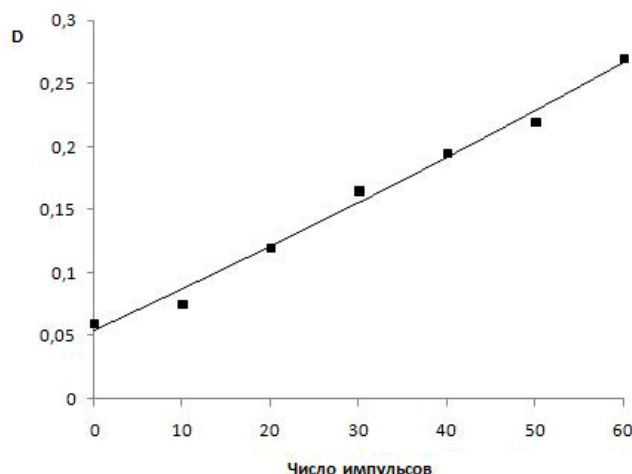


Рисунок 2 - Зависимость оптической плотности на длине волны 322 нм от числа импульсов

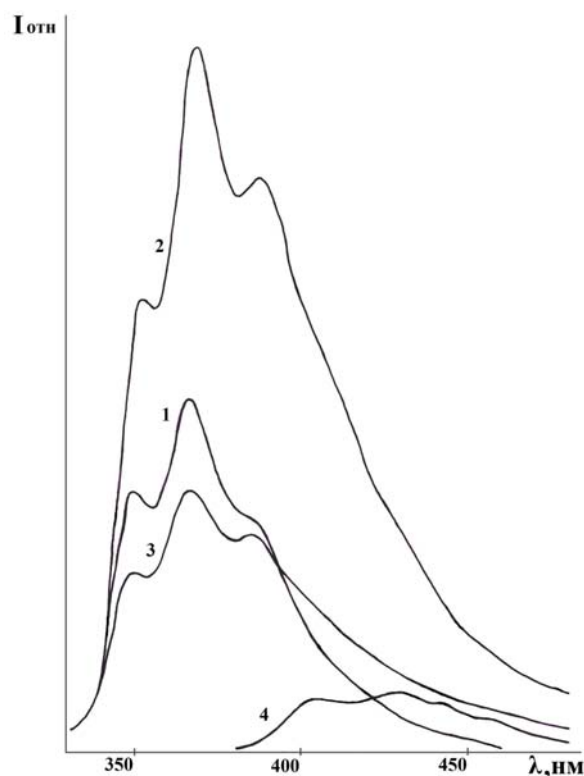


Рисунок 3 - Спектр флуоресценции плёнки ППК до (1) и после облучения: 30 импульсов (2) и 60 импульсов (3) при $\lambda_{\text{возб.}} = 300$ нм; (4) – после 60 импульсов при $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм

Уширение полосы испускания связано с возникновением в облучённом полимере новых оптических центров. Об этом также свидетельствует появление слабой полосы поглощения в длинноволновой области ($\lambda > 380$ нм). Полоса флуоресценции новых центров, полученная при возбуждении светом 365 нм, имеет максимумы при 405, 428 нм. Указанные пики имеют хорошее совпадение с максимумами полосы испускания тетрабутилпроизводных ДСБ, которые образуются в плёнке ППК при низкотемпературном фотолизе [3]. Слабая полоса флуоресценции с максимумами 446 и перегибом 453 нм, которая накладывается на полосу испускания ДСБ, может быть связана с присутствием в полимере звеньев, содержащих более двух сопряжённых связей. Приведённые данные свидетельствуют о том, что под дей-

ствием лазерного облучения в цепи полимера происходит процесс дегидрирования $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ звеньев и образование полисопряжённых структур. Наиболее эффективно этот процесс происходит в плёнке ППК, облучённой 20-30 импульсами.

Необходимо также отметить, что увеличение времени облучения ППК приводит к увеличению концентрации СТ-звеньев в цепи полимера, при этом интенсивность полосы флуоресценции с максимумом 367 нм падает. С одной стороны, этот факт может быть связан с процессом переноса энергии электронного возбуждения с СТ-хромофоров на ДСБ-хромофоры, с другой стороны, помимо флуоресцирующих транс-стильбеновых звеньев, в полимере под действием лазера могут образовываться звенья с цис-стильбеновой конфигурацией, которые не обладают флуоресценцией. В спектрах ИК-поглощения облучённых плёнок появляются малоинтенсивные полосы при 950 и 730 см^{-1} , принадлежащие С-Н характеристическим колебаниям группы $\text{CH}=\text{CH}$ в транс- и цис-конфигурациях соответственно. При более длительном облучении образцов (240 импульсов и более) в полимере начинают происходить фотоокислительные процессы, о чём свидетельствует появление в спектрах ИК-поглощения слабых полос при 1180 , 1340 см^{-1} , принадлежащих колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы арилкетонов, а также полосы при 2850 см^{-1} , принадлежащей валентным колебаниям С-Н группы в арилальдегидных структурах.

Выводы

Таким образом, в работе показано, что воздействие на плёнки ППК излучения импульсного лазера удаётся за короткое время (до 30 с) инициировать образование в полимере ярко флуоресцирующих оптических центров и расширить область флуоресценции полимера до 470 нм. При практическом применении полимеров, подверженных лазерной фотохимической модификации, появляется возможность контроля качества полимерных покрытий люминесцентным методом.

Литература:

1. Кардаш И.Е., Пибалк А.В., Праведников А.Н. //Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.:ВИНИТИ. 1984. Т.19. С.66-150.
2. Beach W.F., Lee C., Bassett D.R., Austin T.M. and Olson R. Xylylene Polymers in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2nd ed. 1989. Wiley. New York. V.17. P. 990-1025.
3. Нурмухаметов Р.Н., Волкова Л.В., Белайц И.Л., Пибалк А.В., Маилян К.А., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед., Сер. Б, 1997, Т.39, №4, С.755-757.
4. Нурмухаметов Р.Н., Дядюшкина С.Н., Маилян К.А., Пибалк А.В., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед., Сер. А, 1991, Т.33, № 7, С.1525-15 .

Сравнительная оценка влияния факторов на точность высотных размеров поковок, получаемых на винтовых и кривошипных прессах

к.т.н. доц. Вяткин А.Г., Матвеев С.В.
Калужский филиал МГТУ им. Н.Э.Баумана
8 920 611 31 44

Аннотация. Показано, что погрешности объема исходных заготовок и погрешности регулирования винтовых и кривошипных прессов оказывают различное влияние на точность высотных размеров получаемых поковок.

Ключевые слова: жесткость, погрешность, точность.

Жесткость – это конструктивный параметр кузнечно-штамповочного оборудования, влияющий на точность изготавливаемых изделий. Однако ее увеличение не всегда экономически целесообразно. Считается, что кривошипные прессы обеспечивают более высокую точность высотных размеров поковок, поскольку обладают наибольшей жесткостью. Винтовые прессы, у которых жесткость значительно меньше, чем у кривошипных прессов [1], как